



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201838232 A

(43)公開日：中華民國 107 (2018) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：106112913

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 04 月 18 日

(51)Int. Cl.：

*H01M4/1393 (2010.01)**H01M10/0525(2010.01)*

(30)優先權：2017/04/01

中國大陸

201710214070.0

(71)申請人：鴻海精密工業股份有限公司 (中華民國) HON HAI PRECISION INDUSTRY CO., LTD. (TW)

新北市土城區自由街 2 號

(72)發明人：羅宇峰 LUO, YU-FENG (CN)；王佳平 WANG, JIA-PING (CN)；姜開利 JIANG, KAI-LI (CN)；范守善 FAN, SHOU-SHAN (CN)

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：12 共 28 頁

(54)名稱

鋰離子電池陽極的製備方法

METHOD FOR MAKING ANODE OF LITHIUM ION BATTERY

(57)摘要

一種鋰離子電池陽極的製備方法，其包括以下步驟：製備一奈米碳管原料，所述奈米碳管原料為從一奈米碳管陣列直接刮取獲得，將奈米碳管原料加入水中，形成奈米碳管分散液；提供過渡金屬的硝酸鹽溶液，將過渡金屬硝酸鹽溶液加入至奈米碳管分散液中，攪拌形成奈米碳管絮狀結構和過渡金屬硝酸鹽溶液的混合物；對奈米碳管絮狀結構和過渡金屬硝酸鹽溶液的混合物進行冷凍乾燥，獲得一鋰離子電池陽極預製體；以及，對所述鋰離子電池陽極預製體進行熱處理，獲得鋰離子電池陽極。

The present invention provides a method for making an anode for a lithium ion battery. The method comprises the steps of: preparing a carbon nanotube raw material obtained by directly scraping from a carbon nanotube array, and adding carbon nanotube raw material to water to form carbon nanotube dispersion; providing a transition metal nitrate solution, adding a transition metal nitrate solution to the carbon nanotube dispersion, stirring to form a mixture; subjecting the lithium ion battery anode preform to freeze treatment, to obtain a lithium ion battery anode preform; heating the lithium ion battery anode preform.

指定代表圖：

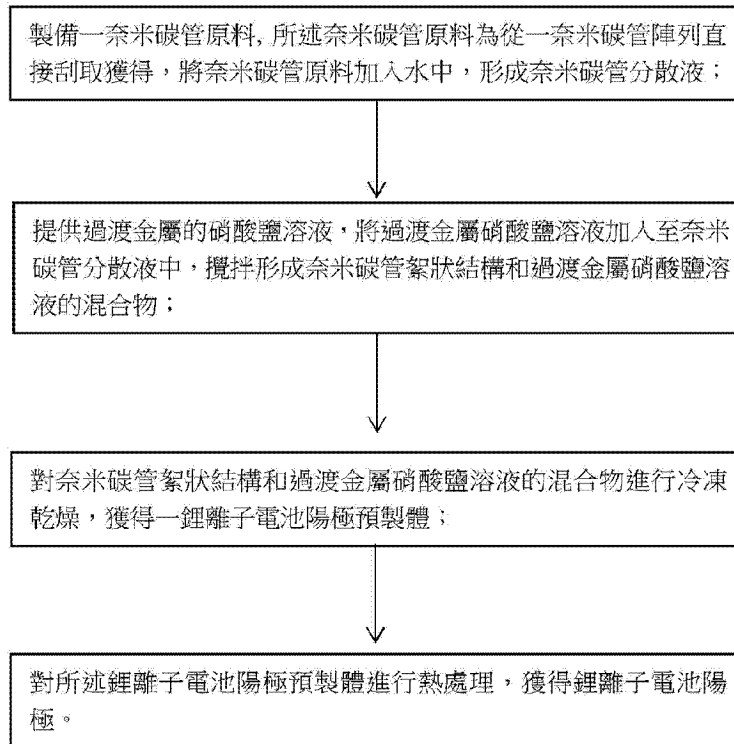


圖 8

【發明說明書】

【中文發明名稱】 鋰離子電池陽極的製備方法

【英文發明名稱】 METHOD FOR MAKING ANODE OF LITHIUM ION BATTERY

【技術領域】

【0001】 本發明涉及一種鋰離子電池陽極的製備方法，尤其涉及一種基於奈米碳管的鋰離子電池陽極的製備方法。

【先前技術】

【0002】 鋰離子電池是一種新型的綠色化學電源，與傳統的鎳鎘電池、鎳氫電池相比具有電壓高、壽命長、能量密度大的優點。自 1990 年日本索尼公司推出第一代鋰離子電池後，它已經得到迅速發展並廣泛用於各種可攜式設備。

【0003】 鋰離子電池的陽極是鋰離子電池的重要組成部分。目前研究得較多且較為成熟的陽極材料為碳材料，如石墨、乙炔黑、微珠碳、石油焦、碳纖維、裂解聚合物和裂解碳等。然而，隨著技術的發展，碳陽極越來越難以滿足日益增長的對鋰離子電池的高能量和功率密度的市場需求，過渡金屬氧化物引起了鋰離子電池領域的廣泛關注。因為過渡金屬氧化物的理論比容量高，環境友好和天然豐富，被認為是先前技術中石墨陽極的理想替代品。

【0004】 然而，目前仍然存在阻礙過渡金屬氧化物陽極的實際應用的兩個主要缺陷：第一，在放電和充電過程中，過渡金屬氧化物的體積會發生較大程度的膨脹，引起鋰離子電池的嚴重劣化；第二，過渡金屬氧化物具有固有的較低的電導率，由過渡金屬氧化物組成的鋰離子電池陽極嚴重阻礙了反應活性。

【發明內容】

【0005】 因此，確有必要提供一種鋰離子電池陽極的製備方法，該鋰離子電池陽極製備方法所製備的鋰離子電池陽極可以克服以上缺點。

【0006】 一種鋰離子電池陽極的製備方法，其包括以下步驟：製備一奈米碳管原料，所述奈米碳管原料為從一奈米碳管陣列直接刮取獲得，將奈米碳管原料加入水中，形成奈米碳管分散液；提供過渡金屬的硝酸鹽溶液，將過渡金屬硝酸

鹽溶液加入至奈米碳管分散液中，攪拌形成奈米碳管絮狀結構和過渡金屬硝酸鹽溶液的混合物；對奈米碳管絮狀結構和過渡金屬硝酸鹽溶液的混合物進行冷凍乾燥，獲得一鋰離子電池陽極預製體；以及，對所述鋰離子電池陽極預製體進行熱處理，獲得鋰離子電池陽極。

【0007】相較于先前技術，本發明所提供的鋰離子電池陽極的製備方法所製備的鋰離子電池陽極具有以下優點：第一，奈米碳管海綿體為一蜂窩狀結構，複數個過渡金屬氧化物顆粒均勻附著在奈米碳管的表面並位於微孔中，複數個過渡金屬氧化物顆粒的粒徑遠小於微孔的孔徑，在鋰離子電池的充放電過程中，過渡金屬氧化物的膨脹不會造成鋰離子電池陽極的體積發生變化，不會引起鋰離子電池的嚴重劣化；第二，由於過渡金屬氧化物顆粒附著在奈米碳管的表面，奈米碳管在支撐過渡金屬氧化物顆粒的同時，作為鋰離子電池陽極的導電劑，大大提高了鋰離子電池陽極的導電率和反應活性。

【圖式簡單說明】

【0008】圖 1 為本發明實施例所提供鋰離子電池陽極的掃描電鏡照片。

【0009】圖 2 為本發明實施例所提供的鋰離子電池陽極的透射電鏡照片。

【0010】圖 3 為本發明實施例所提供的鋰離子電池陽極的局部結構放大示意圖。

【0011】圖 4 為本發明實施例所提供的奈米碳管海綿體的照片。

【0012】圖 5 採用本發明所提供的鋰離子電池陽極的鋰離子電池的迴圈性能與採用傳統鋰離子電池陽極的鋰離子電池的迴圈性能比較圖。

【0013】圖 6 為採用本發明所提供的鋰離子電池陽極的鋰離子電池的電化學阻抗譜與採用傳統鋰離子電池陽極的鋰離子電池的電化學阻抗譜的對比曲線。

【0014】圖 7 採用本發明所提供的鋰離子電池陽極的鋰離子電池的倍率性能和採用傳統鋰離子電池陽極的鋰離子電池的倍率性能的對比曲線。

【0015】圖 8 為本發明實施例所提供的鋰離子電池陽極的製備方法的流程圖。

【0016】圖 9 為本發明實施例提供的鋰離子電池的結構側視剖面示意圖。

【0017】圖 10 為本發明實施例所提供的鋰離子電池的結構側視示意圖。

【0018】圖 11 為本發明實施例所提供的另一種情況的鋰離子電池的結構側視示意圖。

【0019】圖 12 為本發明實施例所提供的另一種情況的鋰離子電池的結構側視示意圖。

【實施方式】

【0020】以下將結合附圖及具體實施例對本發明實施例作進一步的詳細說明。

【0021】請參見圖 1 及圖 2，本發明實施例提供一種鋰離子電池陽極。該鋰離子電池陽極包括一 3D 結構的奈米碳管海綿體及複數個過渡金屬氧化物顆粒。請參見圖 3，該奈米碳管海綿體為一由複數個奈米碳管通過范德華力相互連接形成的蜂窩狀結構，該奈米碳管海綿體包括複數個微孔，所述微孔的孔徑大於等於 5 微米。所述複數個過渡金屬氧化物顆粒均勻附著在奈米碳管的表面並位於微孔中，所述複數個過渡金屬氧化物顆粒的粒徑小於等於 200 奈米，優選地，過渡金屬氧化物顆粒小於等於 50 奈米。由於奈米碳管海綿體微孔的孔徑大於過渡金屬氧化物顆粒的粒徑，因此，整個鋰離子電池陽極包括複數個空隙，該空隙由奈米碳管海綿體微孔和位於微孔內的過渡金屬氧化物顆粒形成。所述海綿體為自支撐結構，其作為一支撐骨架用於支撐過渡金屬氧化物顆粒。為了更為具體的說明鋰離子電池陽極的內部結構，請參見圖 4，奈米碳管海綿體中，奈米碳管 12 之間相互搭接交叉，奈米碳管海綿體中的微孔 16 由相鄰的奈米碳管形成，過渡金屬氧化物顆粒 14 均勻地附著在奈米碳管 12 的表面，並位於微孔 16 中。所述鋰離子電池陽極的厚度不限，可以根據實際需要調整。本實施例中，鋰離子電池陽極的厚度為 100 微米～5 毫米。鋰離子電池陽極的厚度基本等於奈米碳管海綿體的厚度。

【0022】所述鋰離子電池陽極也可以僅由奈米碳管和過渡金屬氧化物顆粒組成。由於過渡金屬氧化物顆粒的粒徑遠小於奈米碳管海綿體中微孔的孔徑，即使過渡金屬氧化物顆粒位於奈米碳管海綿體微孔中，也不會將奈米碳管海綿體微孔填滿，因此，鋰離子電池陽極本身也為一多空蜂窩狀結構，其包括大量的空隙，圖 1 和圖 2 可以充分說明。在一些具體實施例中，所述鋰離子電池陽極的

孔隙率大於等於 80%，比表面積大於等於 150 平方米每克。所述鋰離子電池陽極中，奈米碳管的質量百分含量為 40%~60%，過渡金屬氧化物顆粒的質量百分含量為 40%~60%。

【0023】所述奈米碳管海綿體包括奈米碳管，奈米碳管之間可以相互纏繞搭接。奈米碳管海綿體由奈米碳管組成。所述奈米碳管可以為純的奈米碳管，即，奈米碳管的表面不含有無定性碳等雜質。奈米碳管也沒有官能團修飾，如羥基、羧基等。所述奈米碳管包括單壁奈米碳管、雙壁奈米碳管或多壁奈米碳管。奈米碳管的直徑為 1 奈米~200 奈米。奈米碳管海綿體中的微孔由相鄰的奈米碳管形成，微孔的孔徑可以大於等於 10 微米。優選地，奈米碳管海綿體的微孔孔徑大於等於 20 微米。所述過渡金屬氧化物顆粒的材料可以為二氧化錳 (MnO_2)、氧化鎳 (NiO)、三氧化二鐵 (Fe_2O_3) 或氧化鈷 (Co_3O_4)。所述過渡金屬氧化物顆粒的粒徑可以小於等於 50 奈米。從圖 1 和圖 2 可以看出，過渡金屬氧化物顆粒均勻附著在奈米碳管表面，不存在團聚的現象。奈米碳管海綿體可以看作一個由奈米碳管組成的骨架，用於支撐過渡金屬氧化物顆粒。

【0024】以下將對本發明所提供的鋰離子電池陽極（1 號陽極）和先前技術中常用的一種鋰離子電池陽極（2 號陽極）的性能進行測試和比較，由 1 號陽極和 2 號陽極分別和相同的對電極以及電解液組成 1 號電池和 2 號電池。1 號陽極由二氧化錳顆粒和奈米碳管海綿體組成，其中，二氧化錳顆粒的質量百分含量為 50.82%；2 號陽極由二氧化錳顆粒、炭黑導電劑和粘結劑按照質量百分比為 5:4:1 組成，即二氧化錳顆粒的質量百分含量為 50%。1 號陽極和 2 號陽極中，二氧化錳顆粒的質量相等。

【0025】請參見圖 5，1 號陽極和 2 號陽極相比，在相同的放電電流和初始放電比容量的情況下，1 號電池在 50 次迴圈之後，其可逆比容量為 $1846.5 \text{ mAh g}^{-1}$ （毫安培/克）；而 2 號電池在 50 次迴圈後，其可逆比容量僅為 585 mAh g^{-1} （毫安培/克），1 號電池的迴圈性能遠優於 2 號電池的迴圈性能，可見，本發明提供的鋰離子電池陽極組成的鋰離子電池具有更好的迴圈性能。

【0026】請參見圖 6，在 100 kHz 至 100 mHz 的頻率範圍內分別獲得了 1 號陽極和 2 號陽極的電化學阻抗譜（EIS），EIS 顯示 1 號電極所對應的曲線弧度小於 2 號陽極對應的曲線弧度，即 1 號電極具有比 2 號陽極更低電荷轉移電阻，這主要是因為 1 號陽極中的 MnO_2 與電解質溶液具有更大的接觸面積和 1 號陽極具有更有效的導電結構。

【0027】請參見圖 7，1 號陽極和 2 號陽極相比，在相同的初始放電比容量的情況下，1 號電池在然後在電流密度為 0.2A/g、0.4 A/g、1 A/g 和 2 A/g 下顯示出 1691.8mAh/g、1395.4 mAh/g、1050 mAh/g 和 700mAh/g 的可逆放電容量；而 2 號電池在在電流密度為 0.2A/g、0.4 A/g、1 A/g 和 2 A/g 下顯示出 510 mAh/g、451.8 mAh/g、371.4 mAh/g 和 280.2mAh/g 的可逆放電容量；由此可見，與傳統的 2 號陽極相比，本發明提供的 1 號陽極表現出更好的電化學性能。

【0028】本發明實施例提供的鋰離子電池陽極具有以下優點：第一，奈米碳管海綿體為一蜂窩狀結構，複數個過渡金屬氧化物顆粒均勻附著在奈米碳管的表面並位於微孔中，複數個過渡金屬氧化物顆粒的粒徑遠小於微孔的孔徑，在鋰離子電池的充放電過程中，過渡金屬氧化物的膨脹不會造成鋰離子電池陽極的體積發生變化，不會引起鋰離子電池的嚴重劣化；第二，由於過渡金屬氧化物顆粒附著在奈米碳管的表面，奈米碳管在支撐過渡金屬氧化物顆粒的同時，作為鋰離子電池陽極的導電劑，大大提高了鋰離子電池陽極的導電率和反應活性。第三，鋰離子電池陽極具有較高的孔隙率和較大的比表面積，將其置於電解液中時，過渡金屬氧化物顆粒可以充分與電解液接觸，增加了過渡金屬氧化物顆粒與電解液的反應面積，鋰離子電池具有更好的充放電性能。第四，本發明所提供的鋰離子電池陽極由於無需粘結劑，鋰離子電池陽極中鋰離子電池陽極活性材料的比重可以進一步提高，同時由於鋰離子電池陽極活性材料之間沒有絕緣物質的阻隔，鋰離子電池陽極整體的導電性也會相應得到提高。且，由於粘結劑一般為有機物，對環境有污染，本發明的鋰離子電池無需粘結劑，更加環保。

【0029】請參見圖 8，本發明提供一種上述鋰離子電池陽極的製備方法，其包括以下步驟：

【0030】步驟一，製備一奈米碳管原料，所述奈米碳管原料為從一奈米碳管陣列直接刮取獲得，將奈米碳管原料加入水中，形成奈米碳管分散液。

【0031】該奈米碳管原料由複數個奈米碳管組成所述奈米碳管包括單壁奈米碳管、雙壁奈米碳管或多壁奈米碳管。奈米碳管的直徑為 20 奈米~30 奈米。所述奈米碳管的長度大於 100 微米，優選地，奈米碳管的長度大於 300 微米。奈米碳管優選為表面純淨不含雜質、未經過任何化學修飾的奈米碳管。可以理解，含有雜質或經過化學修後會破壞奈米碳管之間的作用力。所述奈米碳管原料的製備方法為：製備一奈米碳管陣列於一基底；採用刀片或其他工具將該奈米碳管陣列從該基底上刮落，獲得所述奈米碳管原料。由於所述奈米碳管原料是從奈米碳管陣列直接獲得時，因此，採用該奈米碳管原料所製備的奈米碳管海綿具有更好的強度。優選地，所述奈米碳管陣列為一超順排奈米碳管陣列，所謂超順排奈米碳管陣列是指該奈米碳管陣列中的奈米碳管長度較長，一般大於等於 300 微米，奈米碳管的表面純淨，基本不含有雜質，如無定型碳或殘留的催化劑金屬顆粒等，且奈米碳管的排列方向基本一致。

【0032】本實施例中，奈米碳管原料為直接從超順排奈米碳管陣列刮取獲得，50 毫克奈米碳管原料加入至 80 毫升去離子水中，超聲震盪 45 分鐘。

【0033】步驟二，提供過渡金屬的硝酸鹽，將過渡金屬硝酸鹽加入至奈米碳管分散液中，攪拌形成一奈米碳管絮狀結構和過渡金屬硝酸鹽的混合物。

【0034】所述過渡金屬硝酸鹽可以為過渡金屬硝酸鹽粉末或者過渡金屬硝酸鹽溶液。所述過渡金屬的硝酸鹽的材料可以為硝酸錳、硝酸鐵、硝酸鎳或硝酸鈷。過渡金屬的硝酸鹽溶液的濃度或者過渡金屬的硝酸鹽粉末的量不限，可根據奈米碳管原料的量調整以及最終產物中過渡金屬氧化物的含量進行調整。

【0035】所述奈米碳管絮狀結構和過渡金屬硝酸鹽的混合物可以為一懸浮液。在所述懸浮液中，奈米碳管相互纏繞形成絮狀結構。所述奈米碳管絮狀結構浸沒在過渡金屬硝酸鹽溶液中。奈米碳管絮狀結構的體積略小於過渡金屬硝酸鹽

溶液的體積。由於所述奈米碳管原料為從一超順排奈米碳管陣列中直接刮取獲得，因此，即使通過上述超聲震盪過程，所述奈米碳管原料中的奈米碳管也不會相互分離，而會保持相互纏繞相互吸引、纏繞的絮狀結構。所述絮狀結構具有複數個孔道。所述絮狀結構並不僅是奈米碳管的相互纏繞，還是多孔的蓬鬆結構，其形狀像傳統紡織業中的棉絮，因此稱為絮狀結構。攪拌方式可以為超聲震盪或者磁力攪拌。攪拌時間為20~48小時。攪拌時間太短，不能形成奈米碳管的絮狀結構。本實施例中，採用磁力攪拌24小時。在該懸浮液中，奈米碳管絮狀結構位於過渡金屬氧化物的硝酸鹽溶液中，每根奈米碳管均被過渡金屬硝酸鹽溶液包圍。

【0036】步驟三，將奈米碳管絮狀結構和過渡金屬硝酸鹽的混合物加熱使混合物中的過渡金屬硝酸鹽溶液的溶劑減少。

【0037】步驟三是可選擇的步驟。將奈米碳管絮狀結構和過渡金屬硝酸鹽的混合物加熱使混合物中的過渡金屬硝酸鹽溶液的溶劑減少的目的是調整奈米碳管絮狀結構的密度和蓬鬆度。過渡金屬硝酸鹽溶液的溶劑減少，使過渡金屬硝酸鹽溶液的體積減少，浸沒在過渡金屬硝酸鹽溶液中的奈米碳管絮狀結構的體積隨之減少，密度增加，即降低奈米碳管絮狀結構的蓬鬆度。奈米碳管絮狀結構的密度和蓬鬆度決定了最終產物中奈米碳管海綿體的密度和蓬鬆度。所述加熱溫度為 60~90℃。

【0038】步驟四、對奈米碳管絮狀結構和過渡金屬硝酸鹽溶液的混合物進行冷凍乾燥，獲得一鋰離子電池陽極預製體。

【0039】所述對奈米碳管絮狀結構和過渡金屬硝酸鹽溶液的混合物進行冷凍乾燥的步驟，包括：將所述絮狀結構和過渡金屬硝酸鹽溶液放入一冷凍乾燥機中，並急冷至-40℃以下；以及抽真空並分階段逐步升高溫度到室溫，並在到達每階段溫度時乾燥1-10小時。經過上述冷凍過程，鋰離子電池陽極預製體中的奈米碳管絮狀結構冷凍成奈米碳管海綿骨架，過渡金屬硝酸鹽溶液冷凍固定在奈米碳管的表面，均勻包覆每根奈米碳管。可以理解，通過真空冷凍乾燥可以防止所

述奈米碳管海綿預製體坍塌，有利於後續形成蓬鬆的奈米碳管海綿體。所述鋰離子電池陽極預製體的密度為 $0.5\text{mg}/\text{cm}^3$ 到 $100\text{mg}/\text{cm}^3$ ，且完全可控。

【0040】步驟五，對所述鋰離子電池陽極預製體進行熱處理，獲得鋰離子電池陽極。

【0041】所述對鋰離子電池陽極預製體進行熱處理的過程為：將奈米碳管海綿體預製體放入加熱爐中，調整加熱爐的目標溫度為 $250^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$ ，以每分鐘 $0.5^\circ\text{C}\sim 1.5^\circ\text{C}$ 的速度進行加熱，加熱至目標溫度後，保持該溫度 $3\sim 8$ 小時。經過熱處理之後，鋰離子電池陽極預製體中的過渡金屬硝酸鹽溶液形成過渡金屬氧化物顆粒附著在奈米碳管的表面。由於步驟四中，過渡金屬硝酸鹽溶液均勻包覆在奈米碳管的表面，因此，經過熱處理之後，金屬氧化物顆粒均勻的附著在奈米碳管的表面，不會存在任何團聚的現象。

【0042】本發明提供的鋰離子電池陽極的製備方法簡單易行，成本較低，而且在製備過程中不需要加入粘結劑即可以使奈米碳管形成固定的框架結構，用於支撐過渡金屬氧化物顆粒。

【0043】請參見圖 9，本發明進一步提供一種應用上述鋰離子電池陽極的鋰離子電池 100，其包括：一殼體 20 及置於殼體 20 內的鋰離子電池陽極 10，陰極 30，電解液 40 和隔膜 50。鋰離子電池 100 中，電解液 40 置於殼體 20 內，鋰離子電池陽極 10、陰極 30 和隔膜 50 置於電解液 40 中，隔膜 50 置於鋰離子電池陽極 10 與陰極 30 之間，將殼體 20 內部空間分為兩部分，鋰離子電池陽極 10 與隔膜 50 及陰極 30 與隔膜 50 之間保持間隔。

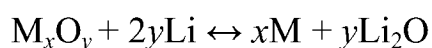
【0044】所述鋰離子電池陽極 10 採用上述包括奈米碳管海綿體和過渡金屬氧化物顆粒的鋰離子電池陽極，在此不再重複描述。

【0045】所述鋰離子電池陰極 30 包括陰極活性材料層及集流體。該陰極材料層 116 包括均勻混和的陰極活性物質、導電劑及粘結劑。該陰極活性物質可以為錳酸鋰、鈷酸鋰、鎳酸鋰或磷酸鐵鋰等。集流體可以為金屬片，如鉑片等。

【0046】所述隔膜 50 可以為聚丙烯微孔性膜，所述電解液中的電解質鹽可以為六氟磷酸鋰、四氟硼酸鋰或雙草酸硼酸鋰等，所述電解液中的有機溶劑可以為

碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯或碳酸二甲酯等。可以理解，所述隔膜 50 和電解液也可採用其他常用的材料。

【0047】充電時，加在鋰離子電池 100 兩極的電勢迫使來鋰離子電池陰極 30 中的活性物質釋放出鋰離子和電子，鋰離子嵌入陽極 10 與此同時得到一個電子；放電時，鋰離子和電子從鋰離子電池陽極 10 中析出，鋰離子與鋰離子電池陰極 30 中活性物質結合，同時活性物質得到一個電子。本發明採用的鋰離子電池陽極包括一 3D 結構的奈米碳管海綿體及複數個過渡金屬氧化物顆粒，鋰離子電池陽極本身為一多孔的結構，當鋰離子電池陽極位於電解液內部時，電解液滲透至鋰離子電池陽極內部，與過渡金屬氧化物顆粒充分接觸。與傳統石墨陽極相比，本發明所提供的鋰離子電池的轉化反應可以用以下反應說明：



其中，M 代表過渡金屬元素，O 代表氧元素，x 和 y 代表數值。

【0048】由於鋰離子電池陽極具有較高的孔隙率和較大的比表面積，將其置於電解液中時，過渡金屬氧化物顆粒可以充分與電解液接觸，增加了過渡金屬氧化物顆粒與電解液的反應面積，鋰離子電池具有更好的充放電性能。

【0049】所述鋰離子電池的結構不限於上述結構，只要該鋰離子電池用到本發明所揭示的鋰離子電池陽極，均在本發明所要保護的範圍之內。

【0050】請參見圖 10，本發明另一實施例提供一種應用上述鋰離子電池陽極的鋰離子電池 200，其包括：一外部封裝結構及置於外部封裝結構內的鋰離子電池陽極 210，陰極 230 以及電解質薄膜 240。該外部封裝結構將陽極 210、陰極 230 及電解質薄膜 240 封裝其間。該陽極 210 與陰極 230 層疊設置，並通過電解質薄膜 240 相互間隔。該陽極 210、電解質薄膜 240 和陰極 230 相互層疊組成一個電池單元。當鋰離子電池 200 包括複數個電池單元時，複數個電池單元層疊設置。本實施例中，鋰離子電池 200 包括一個電池單元。所述鋰離子電池 200 可以為一薄膜鋰離子電池或普通鋰離子電池。

【0051】所述陽極 210 採用上述包括奈米碳管海綿體和過渡金屬氧化物顆粒的鋰離子電池陽極，在此不再重複描述。陽極 210 的厚度不限，在一些實施例中，該陽極 210 的整體厚度約為 100 微米~300 微米，優選為 200 微米。

【0052】所述陰極 230 包括陰極活性材料層及集流體。該陰極材料層包括均勻混和的陰極活性物質、導電劑及粘結劑。該陰極活性物質可以為錳酸鋰、鈷酸鋰、鎳酸鋰或磷酸鐵鋰等。集流體可以為金屬片，如鉑片等。陰極 230 的整體厚度不限，在一些實施例中，該陰極 230 的整體厚度約為 100 微米~300 微米，優選為 200 微米。

【0053】所述電解質薄膜 240 應該具備以下條件：在工作電壓和工作溫度下，相對於電極有良好的穩定性；有良好的鋰離子電導率（ $\geq 10^{-8} \text{S/cm}$ ），對電子的電導率儘量小。電解質薄膜 240 的材料可以為無機固體電解質薄膜、聚合物電解質薄膜、普通電解質溶液形成的凝膠狀薄膜。該電解質薄膜 240 的厚度可為 100 微米~1 毫米。電解質薄膜 240 可以為固體、半固態（如凝膠或者漿料），電解質薄膜 240 的具體材料不限，只要滿足以上條件的先前技術中的電解質材料即可。本實施例中，電解質薄膜的材料為聚乙烯醇，其為一凝膠狀薄膜。

【0054】所述電解質薄膜 240 定義一第一表面 2402 和一第二表面 2404。第一表面 2402 和第二表面 2404 為兩個相對的表面。所述陰極 230 設置於電解質薄膜 240 的第二表面 2404，陰極材料層直接與電解質薄膜 240 的第二表面 2404 接觸。所述陽極 210 靠近電解質薄膜 240 的第一表面，通過部分厚度的電解質薄膜 240 與陰極 230 間隔設置。由於陽極 210 為多孔結構，一部分電解質薄膜 240 通過陽極 210 的微孔嵌入至陽極 210 中，電解質薄膜 240 和陽極 210 的位置關係包括以下幾種情況：第一種，請參見圖 10，電解質薄膜 240 的一部分嵌入部分厚度的陽極 210 中，第一表面 2402 位於陽極 210 內；第二種，請參見圖 11，電解質薄膜 240 嵌入整個陽極 210 中，第一表面 2402 與陽極 210 的一個表面相互重合；第三種，請參見圖 12，電解質薄膜 240 穿透陽極 210，使陽極 210 位於第一表面 2402 和第二表面 2404 之間。

【0055】陽極 210 包括奈米碳管海綿體及過渡金屬氧化物顆粒，並具有一蜂窩狀多孔結構，所以由於電解質薄膜 240 一部分可以嵌入至陽極 210 中，電解質薄膜 240 中的電解質材料與過渡金屬氧化物顆粒充分接觸，增加了反應面接，因此，鋰離子電池 200 具有良好的性能。

【0056】另外，本領域技術人員還可以在本發明精神內做其他變化，這些依據本發明精神所做的變化，都應包含在本發明所要求保護的範圍內。綜上所述，本發明確已符合發明專利之要件，遂依法提出專利申請。惟，以上所述者僅為本發明之較佳實施例，自不能以此限制本案之申請專利範圍。舉凡習知本案技藝之人士援依本發明之精神所作之等效修飾或變化，皆應涵蓋於以下申請專利範圍內。

【符號說明】

【0057】

奈米碳管	12
過渡金屬氧化物顆粒	14
微孔	16
鋰離子電池	100
殼體	20
陽極	10；210
陰極	30；230
電解液	40
隔膜	50
鋰離子電池	200
電解質薄膜	240
第一表面	2402
第二表面	2404

【生物材料寄存】

【0058】無

【序列表】

無



201838232

申請日: 106/04/18

IPC分類:

【發明摘要】**【中文發明名稱】** 鋰離子電池陽極的製備方法**【英文發明名稱】** METHOD FOR MAKING ANODE OF LITHIUM ION

BATTERY

【中文】 一種鋰離子電池陽極的製備方法，其包括以下步驟：製備一奈米碳管原料，所述奈米碳管原料為從一奈米碳管陣列直接刮取獲得，將奈米碳管原料加入水中，形成奈米碳管分散液；提供過渡金屬的硝酸鹽溶液，將過渡金屬硝酸鹽溶液加入至奈米碳管分散液中，攪拌形成奈米碳管絮狀結構和過渡金屬硝酸鹽溶液的混合物；對奈米碳管絮狀結構和過渡金屬硝酸鹽溶液的混合物進行冷凍乾燥，獲得一鋰離子電池陽極預製體；以及，對所述鋰離子電池陽極預製體進行熱處理，獲得鋰離子電池陽極。

【英文】 The present invention provides a method for making an anode for a lithium ion battery. The method comprises the steps of: preparing a carbon nanotube raw material obtained by directly scraping from a carbon nanotube array, and adding carbon nanotube raw material to water to form carbon nanotube dispersion; providing a transition metal nitrate solution, adding a transition metal nitrate solution to the carbon nanotube dispersion, stirring to form a mixture; subjecting the lithium ion battery anode preform to freeze treatment, to obtain a lithium ion battery anode preform; heating the lithium ion battery anode preform.

【指定代表圖】

圖 8

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種鋰離子電池陽極的製備方法，其包括以下步驟：

製備一奈米碳管原料，所述奈米碳管原料為從一奈米碳管陣列直接刮取獲得，將奈米碳管原料加入水中，形成奈米碳管分散液；

提供過渡金屬的硝酸鹽溶液，將過渡金屬硝酸鹽溶液加入至奈米碳管分散液中，攪拌形成奈米碳管絮狀結構和過渡金屬硝酸鹽溶液的混合物；

對奈米碳管絮狀結構和過渡金屬硝酸鹽溶液的混合物進行冷凍乾燥，獲得一鋰離子電池陽極預製體；以及，

對所述鋰離子電池陽極預製體進行熱處理，獲得鋰離子電池陽極。

【第2項】 如請求項第1項所述之鋰離子電池陽極的製備方法，其中，在攪拌形成奈米碳管絮狀結構和過渡金屬硝酸鹽溶液的混合物的步驟之後，進一步包括：將混合物加熱使混合物中的過渡金屬硝酸鹽溶液的溶劑減少。

【第3項】 如請求項第2項所述之鋰離子電池陽極的製備方法，其中，過渡金屬硝酸鹽溶液的溶劑減少，使過渡金屬硝酸鹽溶液的體積減少，浸沒在過渡金屬硝酸鹽溶液中的奈米碳管絮狀結構的體積隨之減少，奈米碳管絮狀結構密度增加。

【第4項】 如請求項第2項所述之鋰離子電池陽極的製備方法，其中，所述加熱溫度為60～90℃。

【第5項】 如請求項第1項所述之鋰離子電池陽極的製備方法，其中，所述對奈米碳管絮狀結構和過渡金屬硝酸鹽溶液的混合物進行冷凍乾燥的步驟，包括：將所述絮狀結構和過渡金屬硝酸鹽溶液放入一冷凍乾燥機中，並急冷至-40℃以下；抽真空並分階段逐步升高溫度到室溫，並在到達每階段溫度時乾燥1-10小時。

【第6項】 如請求項第1項所述之鋰離子電池陽極的製備方法，其中，所述鋰離子電池陽極預製體的密度為0.5mg/cm³到100mg/cm³。

【第7項】 如請求項第1項所述之鋰離子電池陽極的製備方法，其中，所述對鋰離子電池陽極預製體進行熱處理的過程為：將奈米碳管海綿體預製體放入加

熱爐中，調整加熱爐的目標溫度為 $250^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ ，以每分鐘 $0.5^{\circ}\text{C}\sim 1.5^{\circ}\text{C}$ 的速度進行加熱，加熱至目標溫度後，保持該溫度3～8小時。

【第8項】如請求項第1項所述之鋰離子電池陽極的製備方法，其中，所述奈米碳管陣列為一超順排奈米碳管陣列。

【第9項】如請求項第8項所述之鋰離子電池陽極的製備方法，其中，所述超順排奈米碳管陣列中的奈米碳管長度大於等於300微米，奈米碳管的表面純淨，不含有雜質。

【第10項】如請求項第1項所述之鋰離子電池陽極的製備方法，其中，所述攪拌方式為超聲震盪或者磁力攪拌，攪拌時間為20～48小時。

